

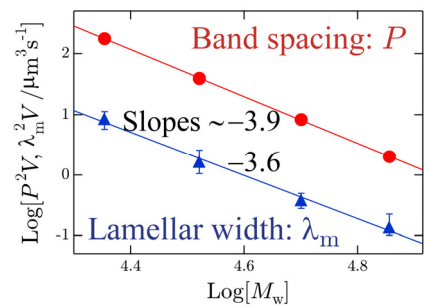
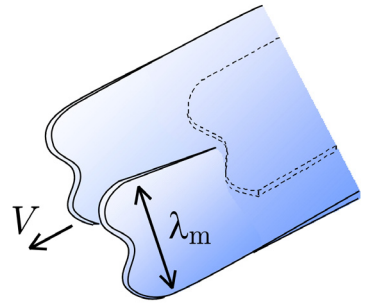
ソフトマター粘弾性場からの結晶化における非平衡構造形成

広島大学大学院総合科学研究科・教授 戸田 昭彦
広島大学大学院総合科学研究科・准教授 田口 健
広島大学大学院総合科学研究科・准教授 田中 晋平
早稲田大学理工学術院・准教授 山崎 義弘

ソフトマターの結晶化では、ソフトマター自身のつくる自発的な場により、容易に平衡から遠く離れた系が実現される。本年度は昨年度までに引き続き、結晶性高分子、コロイド、有機結晶を対象として、微結晶集合体の自発的勾配場下での固液界面不安定性、超薄膜における結晶成長、拘束空間内での拡散、結晶集合体のパターン形成について検討した。

1. 高分子微結晶集合体成長における自発的勾配場による非平衡構造形成

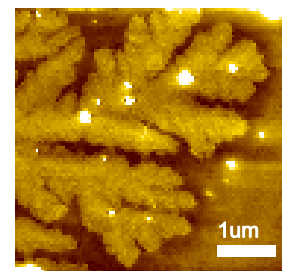
溶融体や粘性液体から高分子を結晶化させると、微結晶が分岐を繰り返しながら空間を充填した構造（球晶）が形成される。球晶は全ての結晶性高分子材料の基本構造であり、その形成機構、すなわち微結晶が分岐を繰り返しながら非結晶学的方位へと再配向する機構の解明は非常に重要である。高分子球晶の内部構造には、同心円状の縞模様が見られるリング球晶と、斑模様となる非リング球晶がある。昨年度までの研究で、非リング球晶の構造を斑模様の相関長で表すことを提案し、リング球晶の縞周期や非リング球晶の斑模様の相関長が下部構造である微結晶臨界幅で決められていることを見いだした。この臨界幅について、成長界面不安定性に由来する分岐機構を提案し、理論から予想される臨界幅 λ_m の結晶成長速度 V に対する $\lambda_m \propto V^{-1/2}$ の依存性をポリエチレン、ポリブテン1について実験的に証明した。ポリフッ化ビニリデン



のリング球晶についても同様の関係が成り立つことが実験的に確認された[1]。本年度はまた、成長界面不安定性の物理的原因を明らかにすることを目的として、上記関係式の分子量依存性をポリエチレンのリング球晶について検討した結果、結晶-非晶の密度差を埋め合わせるために必要とされる溶融体内部の剪断流動を誘起するために自発的に形成された圧力勾配が、成長界面不安定性の物理的原因であることが明らかになった(上図) [2]。本年度はさらに、非リング球晶での斑模様構成単位の μ ビームX線回折による検証、他の高分子球晶における分子量依存性、拡散係数と粘性係数のデカップリングが起こるガラス転移点近傍での結晶化、外場として付加した温度勾配下におけるパターンの変化に関する検討を開始した。

2. 高分子ブレンド超薄膜における拡散と結晶成長パターン形成

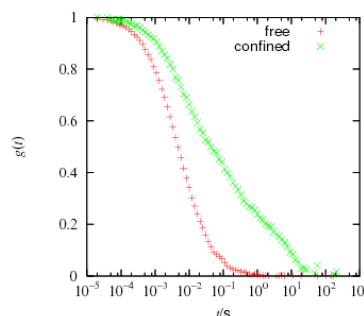
高分子超薄膜からの結晶化では、成長速度が低下し、多様な分岐成長パターンが形成される(右図)。本年度、非晶高分子とのブレンド薄膜からのポリスチレンの結晶化を検討した結果、成長速度やパターン構造が非ブレンド薄膜からの結晶化と同様の依存性を示すこと



が明らかになった。また、非晶成分の分子量増加に伴う分岐幅の微細化も明らかになった。この分岐幅変化は分岐機構に薄膜内の粘性流動が寄与することを意味する。またブレンド薄膜では、非晶成分による盛り上がり成長界面に形成しながら成長するという新たな特徴が見出された。

3. 拘束空間内のコロイド粒子の拡散

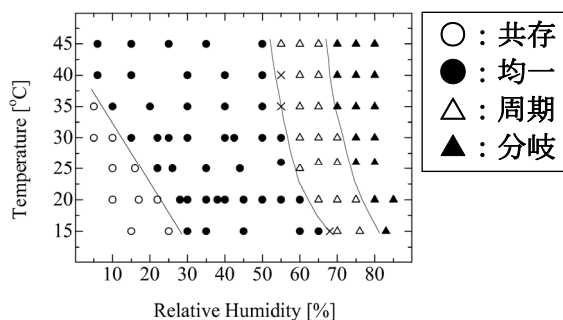
コロイド粒子の運動が制限される拘束空間内での拡散の問題は、結晶化・ガラス転移など基礎物理的な観点のみならず、細胞内でのタンパク質拡散など、広い裾野をもつ重要な研究課題である。本年度はサイズの異なるコロイド混合系や、コロイドとポリマー溶液、コロイドと膜との混合系などをモデル試料として、拘束空間にあるコロイド粒子の拡散挙動を検討した。本目的のため、物質密度の高い混合系を観察可能とする共焦点光学系を利用した蛍光相関分光測定システムを構築した。



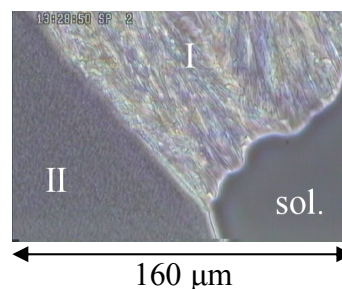
右図はコロイド結晶で拘束空間を構築し、その格子内でのコロイド拡散を測定した蛍光相関スペクトルの例である。自由な拡散と比較すると緩和に大きな分布が現れていることが分かる。この分布を、格子間のホッピング拡散を仮定したシミュレーションと比較し、その拡散メカニズムを考察した。また、より複雑な系として、ポリマー溶液とコロイドの混合系の実験も行い、ポリマー相挙動を制御するための予備的な実験を終了した [3]。

4. 有機結晶集合体のパターン形成

アスコルビン酸水溶液の溶媒蒸発により析出した結晶は多彩な2次元パターンを形成する。結晶成長時の環境温度・湿度に依存して、成長モードが2種共存・均一・周期・分岐と変化する。これまでの研究で、メタノール溶液の場合に、温度と湿度を軸にして得られるパターンを分類した相図が作成されていた。本年度は、水溶液からの結晶成長に対して同様の相図が再現されるかを確認し、低湿度の際に得られる共存パターンについての特徴を調べた。右上図は、水溶液から成長した場合の相図であり、メタノール溶液の場合と同様の結果が得られた。相図の低湿度領域(図の○)で観られる共存パターンの形成過程(結晶の成長界面)が右下図に示されている。



相図の低湿度領域(図の○)で観られる共存パターンの形成過程(結晶の成長界面)が右下図に示されている。



観察により、領域Iの成長速度の方が領域IIよりも速く、領域Iでは結晶が溶液内で成長した後に結晶表面が乾燥するのに対し、領域IIでは成長と乾燥が同時に起こることが確認できた。

<参考文献>

1. A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka: Branching and Higher Order Structure in Banded Poly(vinylidene fluoride) Spherulites, 2008, *Polymer J.*, **40**, 905-909.
2. A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka: Instability-Driven Branching of Lamellar Crystals in Polyethylene Spherulites, 2008, *Macromolecules*, **41**, 7505-7512.
3. R. C. Gosh, A. Toda, and S. Tanaka: The Effect of NaCl on the Eutectic Phase Behavior of Aqueous Poly(ethylene glycol) Solutions, *Polymer*, in press.